



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 176 912
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85112036.0

(51) Int. Cl.⁴: C 02 F 1/28

(22) Anmeldetag: 23.09.85

(30) Priorität: 05.10.84 DE 3436453

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Krauthausen, Edmund, Dr.
Franz-Grillparzer-Ring 4
D-5000 Köln 71(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Friedrich, Dr.
In den Birken 77
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) Verfahren zur Reinigung von Abwasser.

(57) Das Reinigungsverfahren wird in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird dem Abwasser pulverförmige Aktivkohle in fein verteilter Form zugesetzt. Danach werden die Feststoffe durch übliche mechanische Trennverfahren abgeschieden. Die auf diese Weise vorgereinigte flüssige Phase läßt man in einer zweiten Stufe durch einen Aktivkohle-Adsorptionsturm hindurchrieseln, wobei gleichzeitig Luft durch den Adsorptionsturm gedrückt wird. Das Verfahren hat sich insbesondere bei der Reinigung von pestizidhaltigen Abwässern bewährt.

EP 0 176 912 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Ki/bo/c

12. Okt. 1984

Verfahren zur Reinigung von Abwasser

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser, insbesondere pestizidhaltigem Abwasser, unter Verwendung von Aktivkohle.

5 In den letzten Jahren sind in zunehmendem Maße Abwasser-
reinigungungsverfahren bekannt geworden, bei denen biologi-
scher Abbau und Adsorption an Aktivkohle kombiniert wer-
den. Technisch wird das Verfahren in der Weise ausge-
führt, daß dem belüfteten Belebtschlammbecken Aktivkohle
10 zugesetzt wird. Bei einer modernen Variante dieses Ver-
fahrens erfolgt zunächst eine Vorreinigung durch Flockung
und Dekantation. Danach wird das Abwasser in große offene
Becken geleitet, die makroporöse Holzkohle in Form eines
Festbettes enthalten. In diesem Festbett siedeln sich
aerobe Mikroorganismen an. Das Verfahren besteht also
15 aus einer mechanischen Vorstufe und der nachgeschalteten
biologischen Reinigungsstufe. Nach der DOS 2 109 022 ist
für eine gute Reinigungswirkung erforderlich, daß die
verwendete Holzkohle eine Oberfläche von 10 bis höchstens
400 m²/g aufweist. Aktivkohlen zeigen demnach nur eine
20 geringe Reinigungswirkung.

Ein wesentlicher Nachteil der bekannten Verfahren liegt darin, daß die Aktivkohle relativ schnell adsorptiv gesättigt und erschöpft ist und im allgemeinen nicht ohne Verlust der Adsorptions-Kapazität regeneriert werden
5 kann. In diesem Fall muß die gesamte Aktivkohlefüllung erneuert werden, was mit einem großen Materialverbrauch verbunden ist und daher wirtschaftlich nicht vertretbar ist. Ein spezielles Problem stellt ferner die Reinigung von Abwässern dar, die pestizide Stoffe aus Produktions-
10 betrieben von Pflanzenschutzmitteln enthalten. Nach der Reinigung sollte die Restkonzentration pestizider Stoffe auf extrem niedrige Werte abgesenkt sein.

Hier setzt die Erfindung an. Es lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abwasserreinigung mittels Aktivkohle
15 zu entwickeln, das über lange Standzeiten störungsfrei mit gleichbleibend gutem Wirkungsgrad betrieben werden kann und insbesondere eine effiziente Reinigung von pestizidhaltigen Abwässern ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem
20 Abwasser in einer ersten Stufe pulverförmige Aktivkohle in feinverteilter Form zugesetzt wird, und die Feststoffe durch Sedimentieren, Zentrifugieren, Flotieren oder Filtrieren mechanisch abgetrennt werden und dann die so
25 vorgereinigte flüssige Phase in einer zweiten Stufe in einen Aktivkohleadsorptionsturm eingeprüht wird und durch die Aktivkohle hindurchrieselt, wobei gleichzeitig Luft durch den Adsorptionsturm gedrückt wird. Vorzugsweise
läßt man die Luft von oben nach unten durch den Adsorptionsturm hindurchströmen. Die Wirksamkeit der Vorstufe
30 kann in vorteilhafter Weise dadurch verbessert werden, daß der Aktivkohle Filterhilfsmittel zugesetzt werden.

Der Adsorptionsturm wird bei einer Temperatur von 0°C bis 50°C, vorzugsweise bei 10°C bis 30°C betrieben.

Eine weitere Verbesserung erreicht man dadurch, daß der pH-Wert des Abwassers auf 5 bis 8, vorzugsweise 6 bis 7, eingestellt wird.

Weiterhin wurde gefunden, daß man besonders gute Ergebnisse erhält, wenn der in die zweite Stufe eintretende Abwassermengenstrom so eingestellt wird, daß der flächenspezifische Durchfluß im Adsorptionsturm 0,4 bis 2,5, vorzugsweise 1 bis 1,8 m³/m².h beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich vor allem bei der Reinigung von relativ schwach belasteten Abwässern mit einem CSB-Wert zwischen 200 und 5000 bewährt. Ferner hat sich herausgestellt, daß es mit Erfolg zur Reinigung von Abwässern eingesetzt werden kann, die Emulgatoren und organische Lösungsmittel enthalten.

Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erzielt:

Es wurde gefunden, daß vermutlich durch katalytische Oxidation und/oder mikrobiologischen Abbau der adsorbierten Stoffe in der zweiten Stufe die Aktivkohle im Adsorptionsturm ständig regeneriert wird, so daß sehr hohe Standzeiten erzielt werden. Bei der Reinigung pestizidhaltiger Abwässer ergab sich nach der zweiten Stufe eine Restkonzentration von Pestiziden unter 0,1 ppm. Eine derart geringe Restkonzentration konnte bisher mit anderen nicht-thermischen Verfahren nicht erreicht

werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß der ver-
fahrenstechnische Aufwand des gesamten Verfahrens ebenso
wie der Aktivkohleverbrauch relativ gering ist, so daß
sowohl die Investitions-, als auch die Betriebskosten
5 niedrig gehalten werden können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Verfahrens-
schemas (Fließbett) und durch Ausführungsbeispiele näher
erläutert.

In der ersten Stufe wird das zu behandelnde Abwasser in
10 einen Rührwerkskessel 1 eingeleitet und dort mit 0,05
bis 0,5 Gew.-% pulverförmiger Aktivkohle und gegebenen-
falls 0,01 bis 0,5 Gew.-% Filterhilfsmittel dispergiert.
Die so erhaltene Dispersion wird dann mittels der Pumpe
2 in die Filterpresse 3 überführt. Das abgezogene Fil-
15 trat gelangt in ein Puffergefäß 4. Ein Teil des Filtrats
kann durch die Leitung 5 in den Rührwerkskessel 1 rezir-
kulierte werden. Die erste Stufe führt zu einer Reduktion
des CSB-Wertes von 80 bis 95 % sowie zu einer Wirkstoff-
reduktion von 60 bis 99 % (je nach Abwasserqualität und
20 Wirkstoff). Gleichzeitig werden die Feststoffe durch das
Filter 3 entfernt. Durch die erste Stufe wird also der
größte Teil der Schmutzfracht entfernt, so daß die nach-
folgende zweite Verfahrensstufe entlastet wird. Erfah-
rungsgemäß schwanken die Analysenwerte des Filtrats in
25 relativ weiten Bereichen; d.h. mit der ersten Stufe al-
lein können die vorgeschriebenen Abwassergrenzwerte nicht
eingehalten werden.

Das vorgereinigte Abwasser (Filtrat) wird in der zweiten Stufe mittels der Pumpe 6 von oben in einen Turm 7 eingesprüht, der mit Aktivkohlegranulat 8 gefüllt ist. Gleichzeitig wird durch die Leitung 9 Luft von oben nach unten durch den Turm 7 gedrückt. Das nach der zweiten Stufe anfallende gereinigte Abwasser läuft durch den Abfluß 10 in den Abwasserkanal. Die Abluft kann durch den Stutzen 11 entweichen. Der Turm 7 hat einen Durchmesser von 1 m. Die Höhe der Aktivkohleschüttung 8 liegt zwischen 1 und 3 m. Mittels der Pumpe 6 wird ein Strom von 0,2 bis 2 m³ Abwasser in den Turm 7 eindosiert. Der eingetragene Luftmengenstrom liegt im Bereich von 5 bis 10 m³/h.

Es wurde gefunden, daß die zweite Stufe den CSB-Wert nochmals um durchschnittlich 70 % und die Wirkstoffkonzentration um mindestens 95 % reduziert. Weiterhin wurde gefunden, daß trotz stark schwankender Abwasserbelastung im Eingang das gemäß der Erfindung behandelte Abwasser nur noch geringe Schwankungen aufweist. Daher ist erst aufgrund der zweistufigen Behandlung die Einhaltung der vorgegebenen Analysengrenzwerte gesichert.

Der oben erwähnte katalytische bzw. biologische Abbau der adsorbierten Stoffe im Turm 7 führt zu einer ständigen Regenerierung der Aktivkohle 8, so daß eine lange Standzeit erzielt wird. In der Praxis wird der Turm 7 nur etwa alle 8 Wochen gereinigt.

Dies geschieht durch Fluten des Turmes und Einleiten
von Luft, so daß die A-Kohle als Festbett in ein Fließ-
bett überführt und damit die anhaftenden Schlammpar-
tikel von der A-Kohle entfernt werden und als Suspen-
sion abgeleitet werden können.

5

BeispieleBeispiel 1

- Abwasser aus einem Pflanzenschutzformulierbetrieb wurde mit 0,2 Gew.-% (bezogen auf Abwasser) pulverförmige Aktivkohle (® Carboraffin A) versetzt, 1/2 h gerührt und anschließend über ein 1 m² Scheiblerfilter oder ein 0,5 m² Beutelfilter bei einem Druck von 3 bar filtriert. Das mit Pulverkohle vorgereinigte Abwasser wurde wie oben beschrieben durch den Turm 7 geleitet.
- 5
- 10 Die technischen Daten der A-Kohlesäule waren:
- Ø 150 mm
Füllhöhe 1800 mm
Füllung 10 kg 4 mm Formkohle TD IV (Bayer®)
Durchflußmenge 6 l/h
- 15 Das Ergebnis dieser Abwasserbehandlung ist in folgender Tabelle aufgeführt:

Le A 23 125

| Wasserinhaltsstoffe /mg/l/ | unbehandeltes Abwasser | nach Stufe 1 | nach Stufe 2 | % Reduktion |
|-------------------------------|---------------------------|--------------|--------------|-------------|
| Chem.-Sauerstoffbedarf (CSB) | 2880 | 1389 | 403 | 86 |
| TOC (Organ. Kohlenstoff) | 1014 | 434 | 140 | 86 |
| Carbofuran | 22,4 | 15,6 | <0,09 | >99,6 |
| Azinphos-methyl | 10 | 0,75 | <0,06 | >99,5 |
| Ethylparathion | 114 | 21 | 0,04 | >99,9 |
| Fuberidazol | 0,66 | 0,09 | <0,01 | >98 |
| Triadlmeton | 28,6 | 7,4 | <0,33 | >98,8 |
| Propoxur | 27,8 | 22,5 | <0,25 | >99,1 |
| Fenthion | 70 | 5,3 | <0,13 | >99,8 |
| (R) Erkantol BXG | 95 | 54 | <10 | >89 |
| Schutzkolloid 63 TUG | 153 | 127 | <10 | >93 |
| Emulgator W | 429 | 171 | <50 | >88 |

1 8 1

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 10 Abwasserproben behandelt.

Ergebnis (alle Werte in mg/l):

| | | Rohwasser | nach Pulver- kohlebehandlung | nach A-Kohle- Turm |
|----|----------------------------|-----------|---------------------------------|-----------------------|
| 5 | TOC | | | |
| | min. | 340 | 130 | 53 |
| | max. | 1060 | 480 | 340 |
| | Durchschnitt | 598 | 268 | 160 |
| 10 | Eliminations- rate in % | = 0 | = 55 | = 73,2 |
| | CSB | | | |
| | min. | 843 | 351 | 55 |
| | max | 2880 | 1389 | 865 |
| 15 | Durchschnitt | 1694 | 714 | 297 |
| | Eliminations- rate in % | = 0 | = 58 | = 82,5 |

Beispiele 3 und 4

20 Das nach dieser Methode behandelte Abwasser wurde auf
Fisch- und Daphnientoxizität untersucht.

Le A 23 125

Beispiel 3)

| | TOC | CSB | Daphnien- toxizität | Fisch- toxizität |
|---|-----|------|------------------------|---------------------|
| Rohwasser | 532 | 1728 | 1 : 8000 | 1 : 100 |
| mit A-Kohlebeh. | 572 | 850 | 1 : 200 | 1 : 2 |
| nach A-Kohle-Turm Standzeit 4 Wochen | 159 | 518 | 1 : 16 | 0 |

Beispiel 4)

| | | | | |
|---|------|------|----------|---------|
| Rohwasser | 1014 | 2880 | 1 : 8000 | 1 : 100 |
| nach A-Kohlebeh. | 434 | 1389 | 1 : 1000 | 1 : 16 |
| nach A-Kohle-Turm Standzeit 5 Wochen | 140 | 402 | 1 : 32 | 0 |

Beispiel 5

5 7 m³ Abwasser aus einem Abfüllbetrieb für Pflanzenschutzmittel wurden mit 6 kg pulverförmige Aktivkohle (® Carbo-
raffin A) und 2 kg Kieselgur versetzt und 1/2 h in dem
Rührwerkskessel 1 verrührt. Das Abwasser wurde über eine
28 m²-Filterpresse 3 filtriert und anschließend über einen
Aktivkohleturm 7 geleitet. Technische Daten des Turmes:

10 1 m Durchmesser
3,5 m Höhe
2,3 m Höhe der Kohleschüttung (4 mm Formkohle
LEV 755, ® Bayer)
Durchflußmenge: 1,1 m³ Abwasser/h und 7 m³ Luft/h

Das Ergebnis dieser Abwasserbehandlung ist in folgender
Tabelle aufgeführt:

0176912

| Wasserinhaltsstoffe /mg/l/ | unbehandeltes | nach Stufe 1 | nach Stufe 2 | % Reduktion |
|-------------------------------|---------------|--------------|--------------|-------------|
| CSB | 2692 | 609 | 146 | 94,6 |
| Metamitron | 1,1 | 0,9 | <0,003 | >99,7 |
| Triadimefon | 20,5 | 14,4 | <0,010 | >99,9 |
| Triadimenol | 4,5 | 6,9 (?) | 0,030 | 99,3 |
| Propylenthioharnstoff | 0,9 | 0,1 | <0,02 | >97,7 |
| Unbekannte | 95 | 41 | 0,13 | 99,8 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abwasser, insbesondere pestizidhaltigem Abwasser, mittels Aktivkohle, dadurch gekennzeichnet, daß dem Abwasser in einer
5 ersten Stufe pulverförmige Aktivkohle zugesetzt und darin dispergiert wird und dann die Feststoffe durch Sedimentieren, Zentrifugieren, Filtrieren oder Flo-
tieren mechanisch abgetrennt werden, und daß die vorgereinigte flüssige Phase in einer zweiten Stufe
10 in einen Aktivkohle-Adsorptionsturm eingesprüht wird und durch die A-Kohle hindurchrieselt und gleichzeitig Luft durch den Adsorptionsturm ge-
drückt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß man die Luft von oben nach unten durch den Ad-
sorptionsturm hindurchströmen läßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Aktivkohle in der ersten Stufe Filterhilfsmittel zugesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Adsorptionsturm bei einer Tempe-
ratur von 0°C bis 50°C, vorzugsweise 10°C bis 30°C,
betrieben wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der pH-Wert des Abwassers auf 5 bis
8, vorzugsweise 6 bis 7, eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der in die zweite Stufe eintretende Mengenstrom so eingestellt wird, daß der flächenspezifische Durchfluß im Adsorptionsturm 0,4 bis 2,5, vorzugsweise 1 bis 1,8 m³/m².h beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reinigung von Abwässern mit CSB-Werten zwischen 200 bis 5000 eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reinigung von Abwässern eingesetzt wird, die pestizide Emulgatoren und organische Lösungsmittel enthalten.

